# Über synthetische Versuche mit Traubenzucker und seinen Derivaten.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät

der Friedrich Alexanders-Universität Erlangen.

Vorgelegt von

Franz Hörnstein aus Biberach.

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Juli 1906.

Wuppertaler Aktien-Druckerei
Elberfeld.

165

# Über synthetische Versuche mit Traubenzucker und seinen Derivaten.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät

der Friedrich Alexanders-Universität Erlangen.

Vorgelegt von

Franz Hörnstein aus Biberach.

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Juli 1906.

Wuppertaler Aktien-Druckerei
Elberfeld.

Meinen lieben Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542702_0037

# Theoretischer Teil.

Fette, Kohlehydrate und Eiweißkörper sind die drei großen Gruppen, in denen die Materie der organischen Natur uns entgegentritt. Im Studium der Fette brachten schon die ersten Anfänge der organischen, chemischen Forschung Aufklärung über ihre chemische Natur und bald auch ihre künstliche Darstellung. Im strikten Gegensatz dazu stehen die Porteinstoffe, bei denen das chemische Studium außer der prozentischen Zusammensetzung Resultate fast nur durch Hydrolyse erzielt hat; und erst in der allerneuesten Zeit hat bei einem Teil der dadurch gewonnenen Spaltungsprodukte, den Aminosäuren, die Synthese teilweise verwirklicht werden können.

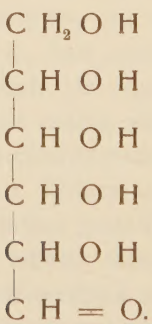
In der Mitte zwischen diesen beiden Gruppen stehen die Kohlehydrate, die zu den ersten Untersuchungsobjekten der organischen Chemie gehörten; und sie sind es auch in einer Weise geblieben, daß „der jeweilige Stand der Kenntnisse in dieser Gruppe als Maßstab für die Entwicklung der ganzen Disziplin gelten kann". [1])

Unter Kohlehydrate versteht man bekanntlich organische stickstofffreie Stoffe, die Wasserstoff und Sauerstoff in demselben Verhältnisse wie Wasser enthalten; sie zerfallen in Zuckerarten und die mehr oder minder hochmolekularen Polyanhydride derselben. Die Zuckerarten selbst gliedern sich zunächst wieder in Monosaccharide und die einfachen Polysaccharide. Monosaccharide — Monosen — sind Aldehyd- (Aldosen) und Ketonalkohole (Ketosen) mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen, von denen aber eine an der mit einem Kohlenstoffatom direkt verbundenen Carbonylgruppe sich befinden muß. [2]) Polysaccharide — Polyosen — entstehen aus mehreren Molekülen der Monosen unter Wasser-Austritt.

[1]) E. Fischer, Rede, 2. Aufl. 1894.

[2]) Hollemann, P. 223.

Den Typus und zugleich das wichtigste Glied der Gruppe der Monosaccharide bildet der in der Natur ganz allgemein verbreitete Traubenzucker. Die klassischen Versuche zur Aufklärung der Konstitution und zur Synthese der Zuckerarten haben mit dem Studium dieser Substanz begonnen. Als in der zweiten Hälfte des vergangenen Jahrhunderts die Strukturtheorie die Typentheorie verdrängte, als später L. Pasteur, Le Bel und Van t'Hoff die Theorie vom asymmetrischen Kohlenstoffatom aufstellten, deren Weiterentwicklung die Kenntnis von der eben durch dieses asymmetrische Kohlenstoffatom bedingten optischen Aktivität und der Stereoisometrie der Körper ergab, da war der Traubenzucker in dieser Hinsicht ein hervorragend erfolgreicher Gegenstand der Untersuchung. Berthelot war der erste, der die Konstitution des Traubenzuckers begründete. Seine Definition von 1862: „Der Traubenzucker ist ein fünfatomiger Aldehydalkohol" liegt der noch heute gebräuchlichsten, von Baeyer[1]) aufgestellten Formel, zu Grunde:

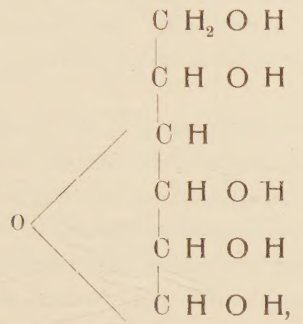


Demnach ist er also eine Kombination von Aldehyd und Alkohol, die neben einer primären und vier sekundären Hydroxyl-Gruppen eine endständige Carbonylgruppe enthält, der er auch seine hervorragendsten Eigenschaften, Oxydation zur Säure (Glyconsäure) und Reduktion zum Alkohol (Sorbit), verdankt.

Das Vorhandensein einer normalen C-Kette und fünf alkoholischer Hydroxylgruppen im Traubenzuckermolekül

[1]) B. 3. 67.

war durch zahlreiche Untersuchungen bald klargelegt. Umstritten blieb die Frage über die Anwesenheit der Carbonyl-Gruppe, die Tollens[1]) durch eine aethylenoxydartige Bindung ersetzte:




eine Formel, die in einzelnen Traubenzuckerderivaten und auch für manche Glucoside angenommen wird.

Die Ermittelung der Strukturformel bildet immer die Grundlage für synthetische Versuche. Letztere sind gerade in der Chemie der Zuckerarten schon vor Einführung der Strukturtheorie vielfach unternommen worden, doch nur Butlerow[2]) kam durch Umsetzung des Trioxymethylens mit Kalkmilch zu einem wirklich zuckerartigen Produkt, das er selbst jedoch einer eingehenden Untersuchung nicht unterzog. In diesem Gemenge konnte nun E. Fischer die a-Acrose nachweisen. Damit hatte Fischer den Weg der Zuckersynthese betreten und auf seinen Erfolgen ruht die ganze Gestaltung der heutigen Chemie der Kohlehydrate. Von den einfachsten organischen Substanzen ausgehend hat er den Traubenzucker synthetisch dargestellt und dessen Kohlenstoff-Kette bis zu den Nonosen aufgebaut. Den Ausgangspunkt dieser Arbeiten bildeten die Untersuchungen Kilianis[3]) über die Einwirkung von Blausäure auf die Zuckerarten, insbesondere auf Arabinose.

Diese Blausäureaddition blieb bis jetzt der einzige Weg, auf dem die Verlängerung des Kohlenstoffskeletts

[1]) B. 16, 924.
[2]) C. r. 53/143.
[3]) B. 20, 282.

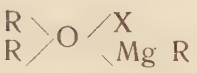
in den Molekülen der einfachen Zuckerarten gelungen ist; denn die wegen ihres vielfachen Vorkommens in der Natur so interessanten Glucoside sind esterartige Verbindungen des Traubenzuckers mit Phenolen, Alkoholen, Säuren etc.; es ist in ihnen also die Anlagerung des neuen Komplexes durch Sauerstoff-Vermittlung zu stande gekommen.

Vorliegende, auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Prof. C. Paal ausgeführte Arbeit verwirklichte die Anlagerung von Kohlenwasserstoffresten an die Kohlenstoffkette des Traubenzuckermoleküls derart, daß eine direkte Bindung zwischen einem endständigen Kohlenstoff-Atom des Zuckermoleküls mit einem Kohlenstoff-Atom des neuen Komplexes eintritt. Zur Erreichung dieses Zieles wurde vor allem das Grignard'sche Reagens ins Auge gefaßt. Das Wesen dieser Reaktion besteht bekanntlich darin, mit Hilfe von organischen Magnesiumverbindungen einen Kohlenwasserstoffrest an eine ungesättigte Gruppe (= C = O) anzulagern. Dabei entstehen die neuen Verbindungen nach der allgemeinen Formel:

$$\rangle C = O + R\ Mg\ hal \longrightarrow \rangle C\langle \begin{matrix} R \\ O\ Mg\ hal, \end{matrix}$$

es tritt also bei diesen Umsetzungen das Radikal an das Kohlenstoffatom, die Magnesium-Halogengruppe an das Sauerstoffatom. Die leichte Handhabung der organischen Magnesiumverbindungen hat die in früherer Zeit verwendeten Alkylverbindungen des Zinks und Quecksilbers ganz verdrängt. Grignard selbst, der auf Barbiers Veranlassung die Einwirkung des metallischen Magnesiums auf Halogenalkyle studierte, betrachtete die dabei entstehenden Produkte als Verbindungen mit Krystalläther: R Mg Hal $(C_2H_5)_2$ O[1]). Baeyer und Villiger[2]) faßten den Äther nicht mehr bloß als Lösungsmittel, sondern zugleich als chemisches Agens auf und legten den Verbindungen die Oxoniumformel

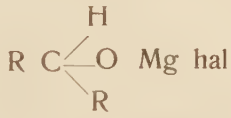
[1]) Dis Theses sur les comb. org.-mag. etc., Lyon 1901.
[2]) B. 35. 1201.



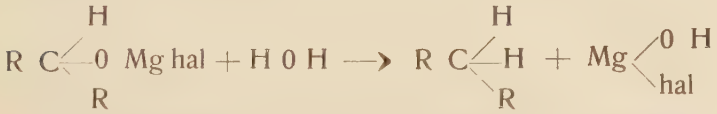
bei;

Brühl, Oerdt[1]), und Malmgren[2]) haben diese Grignardschen Verbindungen ohne Anwendung vom Äther bei hoher Temperatur erhalten, und Tschelinzeff[3]) gelang die Reaktion in Benzol unter Zusatz einer Spur Äther; die so gewonnenen Verbindungen besitzen keinen Krystalläther, aber doch die gleichen Eigenschaften wie die in Äther dargestellten. Tschelinzeff faßt daher den Äther als Katalysator auf; eine Bestätigung dieser Annahme fand er dann im Ersatz des Äthers durch tertiäre Amine[4]).

Die oben erwähnten Additionsprodukte



spalten beim Zersetzen mit Wasser die organischen basischen Magnesiumverbindungen ab, an deren Stelle dann ein H-Atom tritt.



Die Einwirkung des Grignard-Reagens auf Traubenzucker verspricht wegen dessen Lösungsverhältnisse keinen Erfolg, da dasselbe nur in indifferenten Lösungsmitteln beständig ist. Somit konnten in dieser Arbeit vorerst nur Traubenzuckerderivate in Betracht kommen und zwar wiederum nur solche, die sich in Äther oder sonstigen gegen das Grignard-Reagens indifferenten Medien lösten

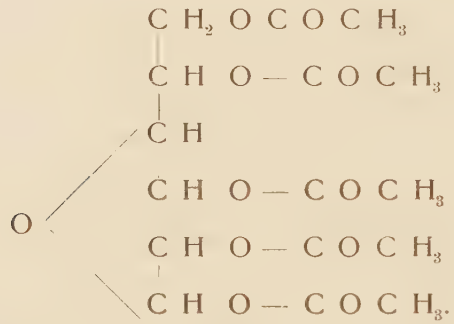
So wurde zunächst die Einwirkung von Bromphenylmagnesium auf die Pentacetylglucose und die Acetobromglucose zur Untersuchung herangezogen; doch konnte hierbei ein positives Resultat nicht erzielt werden.

---

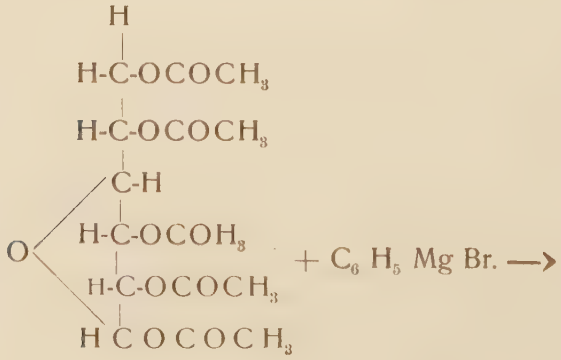
[1]) B. 36/668, 4272.
[2]) B. 36, 2608.
[3]) B. 37, 3534.
[4]) B. 37, 2081.

## A. Versuche mit der Pentacetylglucose.

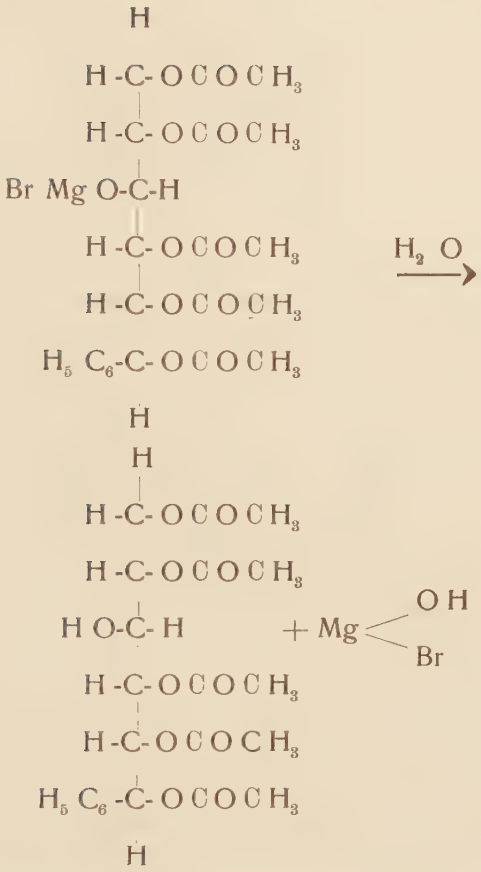
Die Pentacetylglucose[2]) besitzt keinen Aldehydcharakter mehr, sondern das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe ist in ätherartiger Bindung in ihrem Molekül vorhanden:



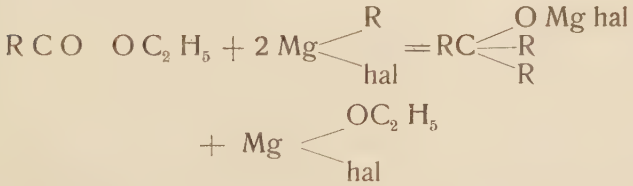
Die Reaktion konnte nach meiner Annahme in der Weise erfolgen, daß das Bromphenylmagnesium sich gerade an dieses ätherartig gebundene O-Atom anlagere, daß bei der Zersetzung des entstandenen Additionsproduktes diese Bindung gesprengt werde und das Radikal in der gewöhnlichen Weise an das C-Atom trete



[2]) B. 22, 1464.




Die Einwirkung auf die Acetylgruppen verläuft nach der für Säurerester allgemein gültigen Formel:




unter Bildung tertiärer Carbinole. In unserem Falle mußte also unter Zurückbildung der O H-Gruppe des Traubenzuckermoleküls ein Diphenylmethylcarbinol aus jeder Acetylgruppe entstehen.

Meine mit verschiedenen Mengen des Grignard-Reagens angestellten Versuche ergaben nun, daß bei Siedehitze des Äthers nur diese letztere Reaktion eintritt, daß die ätherartige Sauerstoffbindung jedoch intakt bleibt Nach dem Zersetzen mit Eis und verdünnter Schwefelsäure konnte nur das oben erwähnte Carbinol als Reaktionsprodukt gewonnen werden.

Nun hat Grignard[1]) bei seinen Versuchen über die Einwirkung von Aethylenoxyd auf Organomagnesiumverbindungen eine Sprengung des Acthylenringes durch Abdestillieren des Äthers erreicht. Auch diese Methode wurde auf die Pentacetylglucose angewandt, doch ohne dabei befriedigende Resultate zu erhalten. Die erhofften Reaktionsprodukte wurden zum Teil durch Acetylierung und besonders durch Benzoylierung zu gewinnen gesucht; es konnten jedoch auch auf diese Weise nur dunkel gefärbte Öle, die zudem immer noch Bromgehalt aufwiesen, in den wenigsten Fällen amorphe Produkte, aber stets nur in ganz geringer Menge, erhalten werden.

Anschließend an diese Versuche wurde noch Malonester bezw. Natriummalonester auf die Pentacetylglucose zur Einwirkung gebracht. Bei Gegenwart wasserentziehender Agentien sollte die eigenartige Sauerstoff-Bindung gesprengt und dadurch Traubenzuckerderivate erhalten werden, die den Malonesterkomplex direkt mit der Kohlenstoffkette des Traubenzuckermoleküls verbunden enthielten.

In beiden Fällen konnte eine Einwirkung nicht erzielt werden und die angewandte Pentacetylglucose ließ sich unverändert zurückgewinnen.

## B. Versuche mit der Acetobromglucose.

Die Acetohalogenverbindungen des Traubenzuckers sind das Ausgangsmaterial nicht nur zu den ersten erfolgreichen Synthesen der Glucoside, sondern auch der-

[1]) C 1903, II· 106.

jenigen der Disaccharide geworden. Colley[1]) hat zuerst die Acetochlorverbindung gewonnen und mit diesem Produkte gelang es A. Michael[2]), die ersten natürlichen Glucoside darzustellen. Fischer und Armstrong[3]) gewannen die Chloracetylverbindung in reinem Zustande und verwandten sie zur Darstellung von Alkoholglucosiden und besonders von Disacchariden, die sie aber nur in Form ihrer Osazone isolieren konnten; die Rückverwaltung in die zu Grunde liegenden Zuckerarten ist noch nicht gelungen. Auch Scraup und Kremann[4]) suchten mittelst der Acetochlorglucose die Darstellung von Disacchariden zu verwirklichen, indem sie dieselbe zusammenbrachten mit Glucosenatrium, molekularem Silber, Glucoseblei, metallischem Natrium. Jedoch gelang es ihnen bei all ihren Versuchen nicht, das Chloratom der Acetylverbindung ohne Zersetzung des Ausgangsproduktes zu eliminieren und an dessen Stelle das Glucosemolekül anzulagern.

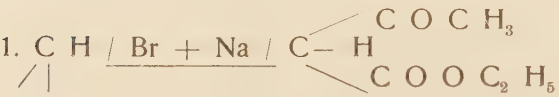
Diese feste Bindung des Halogenatoms zeigte sich auch bei der Reihe von Versuchen, die ich mit der von Königs und Knorr[5]) in krystallisiertem Zustande erhaltenen Bromacetoglucose anstellte. Daß das auch in der Bromglucose vorhandene ätherartig gebundene O-Atom nicht in Reaktion tritt, hatten mir schon die Versuche mit der Pentacetylglucose gezeigt.

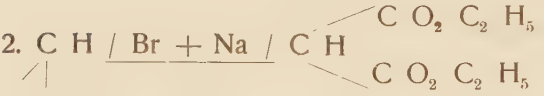
Zunächst wurde die Einwirkung der Bromacetoglucose auf Bromphenylmagnesium (bezw. Bromaethylmagnesium) versucht, um dadurch zu einem Phenyl- resp. Aethyl-Traubenzucker zu gelangen. Jedoch ließ sich weder bei Siedetemperatur des Äthers noch durch Abdestillieren desselben und Erhitzen des Rückstandes auf 100° eine Einwirkung, außer der auf die Acetylgruppen, erzielen. Ebenso wenig befriedigende Resul-

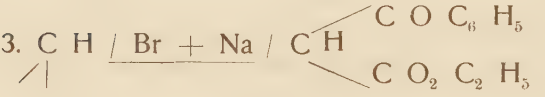
---

[1]) C. r. 70, 401.
[2]) B. 14/2097.
[3]) C 1901 I. 679.
[4]) W. M. 1901/1037.
[5]) B 24/957.

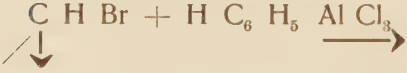
tate lieferten die Versuche mit Natriumacetessigester, Natriummalonester und Natriumbenzoylessigester, die durch Abspaltung von Bromnatrium und dadurch eintretende-C- C- Bindung Traubenzuckerderivate nach folgenden Gleichungen liefern sollten:







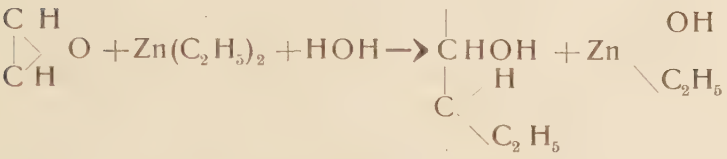
Weiterhin sollte mittelst der Friedel-Kraft'schen Methode ein Phenyltraubenzucker erhalten werden:



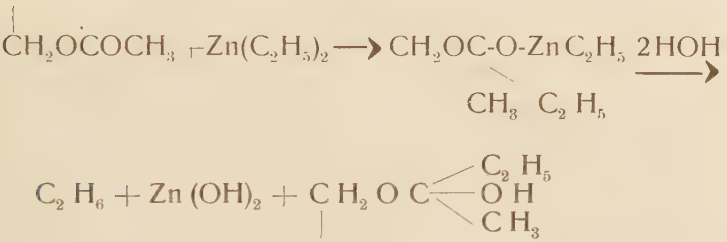
Die freiwerdende Halogenwasserstoffsäure würde verseifend auf die Acetylgruppen einwirken und sogleich die Hydroxylgruppen des Traubenzuckermoleküls zurückbilden. Sowohl bei Anwendung von Schwefelkohlenstoff wie auch von absolutem Äther und Benzol als indifferente Lösungsmittel trat schon bei schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade Verharzung der Produkte ein.

Ferner wurde die Acetobromglucose in absolut ätherischer Lösung auf Zinkaethyl zur Einwirkung zu bringen gesucht. Diese konnte dabei in verschiedener Weise vor sich gehen: durch Umsetzung der C H Br-gruppe konnte ein Aethyl-Traubenzucker entstehen, durch Anlagerung an das ätherartig gebundene Sauerstoffatom

konnte ebenfalls eine Aethylgruppe in das Traubenzuckermolekül eintreten:



Dazu kommt noch die Reaktion mit den Aethylgruppen:



Doch konnten auch bei diesem Versuch nur ölige Produkte mit Halogen und Aschegehalt erzieltt werden.

Scraup und Kremann (l. c.) haben die Einwirkung der Chloracetoglucose auf molekulares Silber untersucht; statt des erwarteten Disaccharides erhielten sie jedoch ein Glucosepentacetat.

In einem analogen Versuche wurde eine ätherische Lösung von Bromacetoglucose erhitzt mit Magnesium, das vorher mit einer Spur Jod angeätzt worden war, um zu einem carbinolartigen Disaccharid zu gelangen. Jedoch war damit eine Einwirkung nicht zu erzielen, auch nicht, als das von Baeyer[1]) dargestellte aktivierte Magnesium zur Anwendung gebracht wurde.

Anschließend an diese Versuchsreihe mit der Bromacetoglucose wurde noch die Darstellung des Silbermalonesters durch Umsetzung von Natrium-Malonester mit Silbernitrat in absolut alkoholischer Lösung zu er-

[1]) B. 1905, 2759.

möglichen gesucht. Dabei trat sogleich Reduktion zu metallischem Silber ein. In der Annahme, daß sich doch der Silbermalonester teilweise gebildet haben konnte, ließ ich auf das gewonnenè Produkt, das trocken in Benzol aufgeschlämmt war, eine Benzollösung der Bromglucose einwirken. Auch nach längerem Erhitzen am Rückflußkühler konnte eine Abscheidung von Bromsilber nicht nachgewiesen werden; zugleich war dabei vollständige Zersetzung der Bromglucose eingetreten.

## C. Versuche mit Traubenzucker in Pyridinlösung.

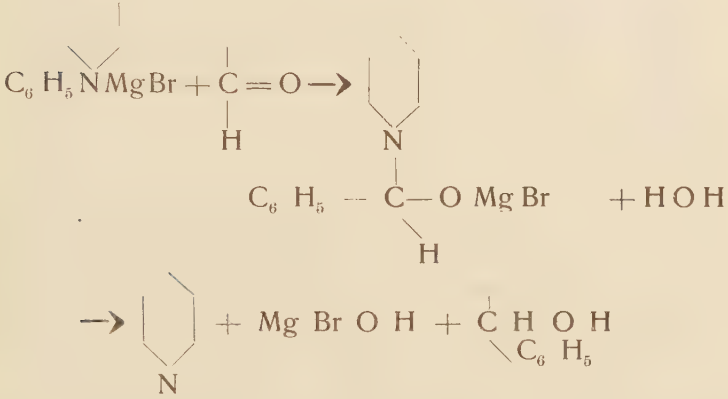
Synthetische Versuche mit Traubenzucker leiden, wie schon oben erwähnt, unter der Beschränkung seiner Lösungsverhältnisse. Es konnte hier nun festgestellt werden, daß Traubenzucker sich auch in Pyridin (und ebenso in Piperidin) löst und zwar bei leichtem Erwärmen im Verhältnis 1 : 15. Diese Tatsache gab die Veranlassung, die Herstellung des Grignardschen Reagens in Pyridinlösung zu versuchen. Tschelinzeff[1]) hat bei seinen Arbeiten über die Organomagnesiumverbindungen tertiäre Amine (Pyridin, Piperidin, Dimethylanilin) als Kontaktsubstanzen benützt und F. und L. Sachs[2]) konnten durch Zutröpfeln von Pyridin zu einer ätherischeu Lösung von Bromphenylmagnesium Verbindungen von der Zusammensetzung

$C_6 H_5 N Mg Br$

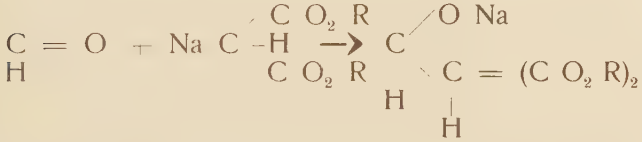
erhalten, bei denen sich also die Magnesium-Verbindung an den Stickstoff des Amins angelagert hat Falls die Bildung dieses Körpers in Pyridin als Lösungsmittel vor

[1]) B. 1904/4534
[2]) B. 1904/3088.

sich ging, konnte derselbe mit der Carbonylgruppe des Traubenzuckers in Pyridinlösung in Reaktion treten, sodaß bei der Zersetzung des entstandenen Additionsproduktes unter Abspaltung des Amins ein Monophenylhexit entstünde:



Auch Natriummalonester wurde mit Traubenzucker in Pyridinlösung zu kondensieren versucht:



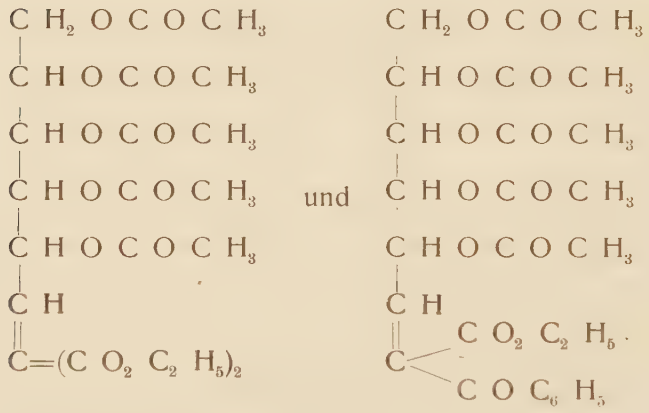
Jedoch stimmen die für C und H gefundenen Zahlen des erhaltenen Produktes nicht überein mit der nach obiger Gleichung sich ergebenden Säure

bei Annahme einer eventuellen Wasser- und Kohlensäure-Abspaltung.

## D. Kondensation von Traubenzucker mit Malonester (bezw. Benzoylessigäther) bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid und Chlorzink.

Erwig und Königs[1]) acetylierten den Traubenzucker bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid und Chlorzink zu einem Pentacetat.

Die Wiederholung dieser Acetylierung bei Gegenwart von Malonester bezw. Benzoylessigäther, um unter Wasserabspaltung zu den Verbindungen



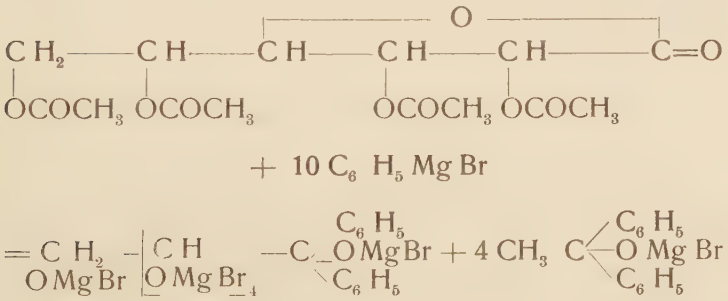
zu gelangen, hatte keinen Erfolg.

## E. Versuche mit d-Glyconsäure.

J. Houben[2]) hat gezeigt, daß das Grignardsche Reagens auch auf Lactone unter Bildung tertiärer Alkohole einwirkt. Da nun die durch Oxydation der Aldohexosen entstehenden Pentaoxycarbonsäuren ungemein leicht in Lactone übergehen, wurden die Versuche auf diese ausgedehnt. Das Ausgangsmaterial bildete dabei die am leichtesten zugängliche d-Glyconsäure. Da aber deren Lacton weder in Äther noch in Benzol löslich ist, wurde

[1]) B. 22, 1464.
[2]) B. 37, 489.

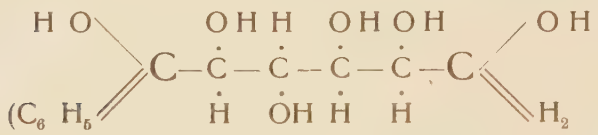
versucht, das noch unbekannte, acetylierte Glyconsäurelacton darzustellen, da erfahrungsgemäß die Acetylderivate sich in Äther meist leichtlöslich erweisen. Auf diesem Wege nun wurde auch das Ziel erreicht. Durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid entstand das gesuchte Acetolacton, als ein in Benzol leichtlöslicher Gummi, der auf überschüssiges Phenylmagnesiumbromid zur Einwirkung gebracht wurde. Die oben erwähnten Versuche mit Pentacetylglycose und Acetobromglycose hatten gelehrt, daß das Grignardsche Reagens mit den im Molekül der beiden Glycosederivate enthaltenen Acetylresten unter Bildung von Diphenylmethylcarbinol reagiert. Diese Tatsache mußte daher auch bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf das acetylierte Lacton berücksichtigt werden. Bei der Einwirkung des Essigsäureanhydrids konnte Tetraacetylglyconsäurelacton entstehen. Die theoretisch erforderliche Menge an Phenylmagnesiumbromid wurde nach folgender Gleichung berechnet:



Tatsächlich vollzieht sich die Reaktion, wenigstens z. T., nach der vorstehenden Gleichung, und es gelang, nach dem Zersetzen der Reaktionsprodukte mit verdünnter Säure den gesuchten Diphenyl-hexit, $(C_6H_5)_2$ C H O H. C H (O H). C H (O H). C H (O H). C H (O H). $C H_2$. O H, in krystallisierter Form abzuscheiden. Sowohl das acetylierte Lacton als auch der neue Hexit sind optisch-aktiv und zeigen starke Rechtsdrehung. Unter der Voraussetzung, daß während der Reaktion keine sterischen Um-

lagerungen stattgefunden haben, was wohl nicht für wahrscheinlich zu halten ist, ist die neue Verbindung als

1. l-Diphenyl-d-sorbit,



aufzufassen.

## F. Versuche mit Pentacetylglyconsäurenitril.

Additionen des Grignard-Reagens an Stickstoff wurden von E. Blaise[1]) und in neuerer Zeit von M. Busch[2]) ausgeführt.

Ersterer untersuchte die Einwirkung desselben auf Nitrile; diese liefern mit den organischen Magnesiumverbindungen Magnesiumsalze von Ketonimiden, die durch Wasser in Ketone, Ammonaik und Magnesiumoxyhalogenide zerfallen:

$$R\text{-}C \equiv N + R\ Mg\ Hal = \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C = N\ Mg\ Hal$$

Da das Glyconsäurenitril im freien Zustande nicht beständig ist, sondern sofort unter Blausäureabspaltung in Arabinose übergeht, wurde zur Einwirkung auf das Grignard-Reagens das Pentacetylglyconsäurenitril von Wohl gewählt, um dadurch zu einer Monophenylketose zu gelangen:

$$\begin{matrix} C\ H_2\ O\ C\ O\ C\ H_3 \\ | \\ (C\ H\ O\ C\ O\ C\ H_3)_4 \\ | \\ C \equiv N \end{matrix} \quad + 11\ Mg\ Br\ C_6\ H_5 =$$

[1]) C. r. 1901, B. 2 u 133.
[2]) B. 37, 2691.

$$C H_2 O Mg Br$$

$$(C H O Mg Br)_4$$

$$\begin{array}{l} | \\ C = N Mg Br + 5 C H_3 - C \begin{array}{l} C_6 H_5 \\ - O H \\ C_6 H_5 \end{array} \\ | \end{array}$$

$$\begin{array}{l} | \\ C = N Mg Br + 3 H O H = C = O + N H_3 + 3 Mg Br O H \\ C_6 H_5 \qquad\qquad\qquad\qquad C_5 H_5. \end{array}$$

Jedoch vollzieht sich die Reaktion nur an den Acetylgruppen; außer dem als Nebenprodukt entstehenden Carbinol konnte eine analysierbare Substanz nicht gewonnen werden.

# Experimenteller Teil.

## A. Versuche mit Pentacetylglycose.

### Pentacetylglycose mit Bromphenylmagnesium.

Die Pentacetylglycose wurde nach Erwig und Königs (B. XXII, 1464) dargestellt.

In der Annahme, daß die Anlagerung der organischen Magnesiumverbindung sich zunächst an dem ätherartig gebundenem Sauerstoffatom vollziehe, wurde auf 3 g Pentacetylglycose 1 g Magnesium und 6,5 g Brombenzol, also eine Menge, die etwa der Hälfte der theoretisch erforderlichen entspricht, angewendet.

Die Pentacetylglycose wurde in 80 ccm absolut trockenem Äther gelöst und durch den aufrecht stehenden Kühler zu der aus den angegebenen Mengen Magnesium und Brombenzol und 10 g Äther bereiteten Phenylmagnesiumbromidlösung gegeben. Als die heftige Reaktion nachgelassen hatte, wurde noch 2 Stunden am Rückflußkühler erhitzt, der Äther abdestilliert und der Kolbeninhalt nach dem Erkalten mit Eis und verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Dabei schied sich ein gelbes Öl ab, das mit Petroläther aufgenommen wurde; aus dieser Lösung krystallisierte beim Verdunsten nicht in Reaktion getretene Pentacetylglycose und das durch Einwirkung auf die Acetylgruppen entstandene Diphenylmethylcarbinol aus.

Die wässrige Flüssigkeit wurde filtriert; der Rückstand bestand ebenfalls aus unangegriffenen Ausgangsprodukt. Das Filtrat wurde mit Ätzbaryt bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt und wiederum filtriert. Der Niederschlag wurde in Wasser aufgeschlämmt und in der Wärme Kohlensäure eingeleitet. Nach dem Filtrieren und Eindunsten des Filtrates blieb eine nur sehr geringe sirupöse Masse von bitterem Geschmack zurück.

Dieser Versuch wurde wiederholt in Mengenverhältnissen, die nach der Theorie notwendig sind (auf 1 Mol. Pentacetylglycose 11 Mol. Brombenzol und 11 At. Magnesium). Verarbeitung und Resultat blieben dieselben wie bei dem ersten Versuche.

Bei einem weiteren Versuche, der mit einem Überschuß von Bromphenylmagnesium angestellt wurde (1 Mol. Pentacetylglycose, 12 At. Magnesium und 12 Mol. Brombenzol) wurde das Reaktionsprodukt mit Eis und verdünnter Salzsäure zersetzt, der Rückstand wurde nach dem Filtrieren auf Ton gepreßt und dann mit wenig Wasser und einigen Tropfen Salzsäure behandelt und schließlich mit Petroläther und Äther ausgeschüttelt. Jedoch konnte auch dabei außer dem oben erwähnten Diphenylmethylcarbinol ein Reaktionsprodukt nicht gewonnen werden.

### Pentacetylglycose mit Malonester bei Gegenwart von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid.

3 g Pentacetylglycose wurden mit 3.7 g Malonester (1 Mol.: 3 Mol.), 1 g wasserfreiem Natriumacetat und 12 g Essigsäureanhydrid zunächst auf dem Wasserbad erwärmt und, da hierbei keine Reaktion eintrat, zum Sieden erhitzt; nach dem Erkalten wurde der Kolbeninhalt mit Wasser zersetzt; jedoch war auch bei der erhöhten Temperatur keine Einwirkung erfolgt und die angewandte Pentacetylglycose ließ sich fast vollständig wieder zurückgewinnen.

### Pentacetylglycose mit Natriummalonester.

Zur Verwendung kommen: 3 g Pentacetylglycose in 80 g Äther, 1.06 g Natrium, 7.38 g Malonester in 25 g Äther (1 Mol.: 6 Mol. bzw. 6 At.)

Der Natriummalonester wurde mit der ätherischen Lösung der Pentacetylglycose nach längerem Stehen eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Hierauf wurde der Äther abdestilliert, die zurückbleibende dunkelrote Masse mit Wasser zersetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Aus

dieser ätherischen Lösung schied sich, wie auch aus der mit Essigsäure angesäuerten wässrigen Flüssigkeit nur Malonester und Pentacetylglycose ab.

### Pentacetylglycose mit Bromphenylmagnesium bei erhöhter Temperatur.

Angewendet wurden:

4,1 g Pentacetylglycose in 100 g Äther,
3,02 g Magnesium,
81 g Brombenzol in 30 g Äther.
(1 Mol.: 12 Mol. bzw. 12 At.)

Zur Ätherlösung der Organomagnesiumverbindung wurde wie bei den vorgehenden Versuchen die Lösung der Pentacetylglycose gegeben und einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt; hierauf wurde der Kolbeninhalt eine halbe Stunde auf 110° erhitzt, wobei der Äther abdestillierte, und nach dem Erkalten mit möglichst wenig Eis zersetzt.

I. Wasserlöslicher Teil des Reaktionsproduktes.

Nach längerem Stehen wurde mit heißem Wasser ausgezogen, das eingeengte Filtrat durch Ausschütteln mit Äther vom Carbinol befreit und hierauf mit Benzoylchlorid und Natronlauge geschüttelt: die Benzoylverbindung schied sich als gelblich gefärbtes Öl ab; der in Äther unlösliche Teil derselben löste sich beim Erwärmen in Eisessig und schied sich daraus bei vorsichtigem Zusatz von Wasser in feinen farblosen Flocken ab, jedoch nur in ganz geringer Menge.

Der ätherlösliche Teil der Benzoylverbindung ergab nach dem Eindunsten und Trocknen eine gelbliche, amorphe, stark hygroskopische Masse, die auch aus einer Lösung in Benzol durch Fällung mit Petroläther nur in Form eines gelblichen Öles erhalten werden konnte.

II. Alkohollöslicher Teil des Reaktionsproduktes.

Der in heißem Wasser ungelöst gebliebene Rückstand wurde nun mit Alkohol ausgekocht, der das als Nebenprodukt entstehende Diphenyl-methyl-Carbinol löste;

nach der Entfernung desselben mit Äther wurde der in Wasser lösliche Teil des Rückstandes benzoyliert; die Benzoylverbindung bildet braune Flocken, die teilweise in Äther löslich sind; der hier unlösliche Teil löst sich wiederum in heißem Eisessig; beim Eindunsten über Schwefelsäure und Ätzkali bleibt die Verbindung als weiße, amorphe Masse zurück.

III. Der auch in Alkohol unlösliche Teil des Reaktionsproduktes wurde mit Essigsäure zersetzt und wiederum benzoyliert; dabei wurde jedoch nur eine ganz geringe Trübung der Flüssigkeit erhalten.

IV. Die bei all diesen Benzoylierungen erhaltenen Magnesiumhydroxydniederschläge sind braun gefärbt. Nach dem Zersetzen mit Essigsäure, Fällen des Magnesiums mit Natronlauge und Behandeln des alkalischen Filtrates mit Benzoylchlorid konnte eine Benzoylverbindung erhalten werden, die nach dem Waschen mit Äther aus einer Eisessiglösung in Form feiner Flocken sich abschied, aber wiederum in ganz geringer Ausbeute.

## Pentacetylglucose mit Bromaethylmagnesium bei erhöhter Temperatur.

Zur Verwendung kamen:
4,25 g Pentacetylglycose in 100 g Äther,
1,10 g Magnesium,
14,20 g Brombenzol in 30 g Äther.
(1 Mol.: 12 Mol.: 12 At.)

Die anfängliche Behandlung geschah analog der des vorhergehenden Versuches. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Kolbeninhalt auf 120 bis 125° erhitzt; er bildete nun eine Mischung von dunkelgelben mit weißgrauen spröden Brocken.

3 g dieses Rückstandes wurden fein zerrieben, mit 9 g Essigsäureanhydrid am Rükflußkühler 10 Minuten gekocht und das Essigsäureanhydrid im Vacuum abdestilliert. Der Rückstand besteht aus braunen, zum Teil mit Harz vermischten Blättchen; nach dem Zersetzen mit Wasser wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische

Lösung, getrocknet und mit Tierkohle geschüttelt, hinterläßt beim Eindunsten ein gelbes Öl, das sich bei längerem Stehen vollständig zersetzte.

## B. Versuche mit Bromacetoglycose.

### Bromacetoglycose mit Bromphenylmagnesium in absolut ätherischer Lösung.

Die Acetobromglycose wurde nach Königs u. Knorr (B. 34, 951) dargestellt. Außer den in der Literatur angegebenen Solventien löst sich dieselbe, allerdings ziemlich schwer, in Petroläther. Ich benutzte dieses Verhalten einerseits zur rascheren Gewinnung derselben, indem ich die getrocknete ätherische Lösung statt in Vacuo einzudunsten, mit Petroläther fällte, andererseits aber auch zur Trennung von entstandenen Reaktionsprodukten.

Die aus 50 g Traubenzucker und 20 g Acetylbromid gewonnene Bromacetolglycose ließ ich in absolut ätherischer Lösung zu dem aus 9.9 g Magnesium und 26.1 g Brombenzol in 50 g Äther dargestellten Grignardschen Reagens fließen (1 Mol.: 6 Mol.). Nach 12stündigem Stehen wurde der Kolbeninhalt noch eine Stunde auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten vorsichtig mit Eis und verdünnter Schwefelsäure unter Kühlung zersetzt. Das einzige, als gelbes Öl abgeschiedene Reaktionsprodukt, das Diphenylmethylcarbinol, wurde mit Petroläther ausgeschüttelt. Ein dabei in der wässrigen Flüssigkeit zurückgebliebenes Öl bestand aus zersetzter Bromglycose.

Die wässrige Flüssigkeit selbst wurde mit Ätzbaryt im Überschuß versetzt, der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit Kohlensäure zersetzt und wiederum filtriert. Beide Filtrate eingedunstet ergaben einen Rückstand von Bariumbromid mit wenig organischer Substanz.

### Acetobromglycose mit Natriummalonester in ätherischer Lösung.

Zur Verwendung gelangten auf 1 Mol. Traubenzucker 3 Mol. Malonester und 3 At. Natrium.

Die ätherische Lösung der Bromacetoglycose wurde mit dem Natriummalonester nach 18stündigem Stehen eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt; nach dem Erkalten wurde filtriert, mit Essigsäure schwach angesäuert und der Äther abgedunstet. Der überschüssige Malonester wurde dann mit Wasserdampf abdestilliert; dabei schied sich im Kolben ein gelbes Öl ab, das in der Kälte erstarrte. Ebenso konnte auch aus der überstehenden Flüssigkeit durch Eindunsten noch eine kleine Menge desselben Produktes durch Ausschütteln mit Äther gewonnen werden.

Die so gewonnenen Produkte wurden in eingeteilten Proben der Verseifung mit Ätzbaryt, Schwefelsäure und Salzsäure unterworfen.

a. Verseifung mit Ätzbaryt:

Der eine Teil des Sirups wurde mit überschüssigem Ätzbaryt längere Zeit gekocht; dabei schied sich ein ziemlich kräftiger Niederschlag ab, der in Salzsäure gelöst wurde. Diese Lösung wurde zur Trockne verdunstet und die entstandene freie Säure durch Ausziehen mit absolutem Alkohol vom Chlorbarium getrennt. Die alkoholische Lösung wurde eingedunstet; zurückblieb eine sirupöse, auch in Wasser teilweise lösliche Masse. Da eine Probe der wässrigen Lösung mit Ätzbaryt in der Kälte sich vollständig klärte, in der Wärme dagegen eine verhältnismäßig starke Fällung ergab, suchte ich durch Erwärmen des ganzen Rückstandes mit Wasser, Versetzen mit überschüssigem Ätzbaryt, Einleiten von Kohlensäure in der Kälte und Abfiltrieren vom gebildeten Bariumcarbonat ein Bariumsalz zu gewinnen. Die so behandelte Lösung ergab jedoch beim Eindunsten in vacuo eine nur geringe amorphe braune Masse.

In das Filtrat vom Ätzbarytniederschlag wurde unter Erwärmen Kohlensäure eingeleitet; diese Lösung wurde nochmals filtriert und eingeengt und ergab dann mit basischem Bleiacetat eine starke, im Überschuß lösliche Fällung; weniger stark, aber ebenfalls im Überschuß löslich sind die Fällungen mit Bleiacetat, Quecksilberchlorid

und Silbernitrat. Es wurde daher die ganze wässrige Flüssigkeit mit basischem Bleiacetat vorsichtig gefällt, der Niederschlag in Wasser aufgeschlämmt und unter Erwärmen mit Schwefelwasserstoff zersetzt; das Filtrat hinterließ beim Eindunsten eine nach Caramel riechende, amorphe Masse. Nach völligem Trocknen im Vacuum löste sich dieselbe zum Teil in absolutem Alkohol; diese Lösung ergab nach dem Eindunsten keine Veränderung des vorher gewonnenen Produktes.

Der in Alkohol unlösliche Teil löste sich in Wasser; beim Eindunsten blieb ein spröder, brauner, blättriger Rückstand mit Aschegehalt zurück.

b., Verseifung mit Schwefelsäure.

Eine zweite Probe des oben gewonnenen Sirups wurde mit 10%iger Schwefelsäure 10 Stunden erhitzt, vom ungelöst gebliebenem Harz abfiltriert und die Schwefelsäure mit Ätzbaryt genau neutralisiert.

Der Bariumsulfat-Niederschlag enthielt nur wenig organische Substanz, sodaß von einer weiteren Untersuchung desselben abgesehen werden konnte.

Das Filtrat wurde in vacuo eingedunstet; zurückblieb als freie Säure eine amorphe Masse mit Caramelgeruch und gelbbrauner Farbe (genau wie beim vorhergehenden Versuch).

c., Verseifung mit 5%iger Salzsäure.

Die Behandlung geschah in der gleichen Weise wie bei der Verseifung mit Schwefelsäure. Über Ätzkali und Schwefelsäure eingedunstet bleibt eine stark karamelisierte sirupöse Masse zurück.

### Bromacetoglycose mit Natriumacetessigester.

Angewandt wurden die aus 10 g Traubenzucker und 40 g Acetylbromid gewonnene Bromacetoglycose in ätherischer Lösung.

7.2 g Acetessigester,

1.2 g Natrium.

Auch nach 56 stündigem Erhitzen der Mischung auf

dem Wasserbad war eine Veränderung des Natriumacetessigesters nicht eingetreten.

### Bromacetoglucose mit Natriummalonester in Benzol-Lösung.

Angewendet wurden:
11 g Bromglycose, in Benzol gelöst,
4.28 g Malonester,
0.61 g Natrium.

Die Bromglycoselösung wurde mit dem Natriummalonester eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt und hierauf 3 Tage sich selbst überlassen; dabei hatte sich Bromnatrium äußerst fein zerteilt abgeschieden. Nach Zugabe von wenig Wasser wurde mit Essigsäure zersetzt, die beiden Schichten rasch getrennt, die wässrige Flüssigkeit ausgeäthert und die Ätherlösung zur Benzollösung gegeben.

Die essigsaure Lösung wurde neutralisiert und eingeengt; da mit absolutem Alkohol ein nur minimaler Niederschlag ausfiel, wurde die weitere Untersuchung dieses Teiles aufgegeben.

Die Benzollösung wurde ebenfalls konzentriert und mit der vierfachen Menge Petroläther zweimal gefällt. Aus der Petrolätherlösung kristallisierte eine beträchtliche Menge unveränderter Bromglucose aus, während das abgeschiedene dunkle Öl durch seinen Essigsäuregeruch und starken Bromgehalt als zersetzte Bromglucose sich erwies.

### Bromacetoglucose mit Natriumbenzoylessigäther in Benzol-Lösung.

Bei Anwendung der theoretischen Mengen (1 Mol.: 1 Mol.) hatte sich bei diesem Versuch nur eine minimale Abspaltung von Bromnatrium vollzogen; dagegen gelang es, durch Anwendung von überschüssigem Natriumbenzoylessigäther eine starke Abscheidung dieses Salzes zu erzielen; da der Verdunstungsrückstand der Benzollösung jedoch immer noch Halogen enthielt, war die Reaktion

in dem angenommenen Sinne jedenfalls nicht eingetreten.

Da es nun auf diese Weise nicht gelang, das Brom aus dem Molekül der Bromacetoglucose ganz herauszubringen, wurde versucht, den durch diese Behandlung mit überschüssigem Natriumbenzoylessigäther entstandenen Körper zu isolieren, ein Produkt, das wohl an Stelle der Acetylgruppen die entsprechenden Benzoylessigäthergruppen haben mußte. Die Benzollösung wurde konzentriert und mit überschüssigem Petroläther mehrmals gefällt; dabei schied sich ein dunkler Sirup ab, der im Vacuum getrocknet eine amorphe Masse darstellt, die sich leicht zu einem feinen Pulver zerreiben läßt. Der Bromgehalt dieses Produktes spricht für eine Verdopplung des Bromglucosemoleküls, jedoch ergeben die für C und H gefundenen Zahlen, daß hier ein Gemenge vorliegt.

0.1697 g Substanz: 0.3924 $CO_2$ = 63.06 % C.
0.0888 g $H_2O$ = 5.86 % H.
0.1442 g Substanz: 0.0130 g Ag Br = 3.83 % Br.

## Versuche mit Bromacetoglycose nach der Friedel-Craftschen Methode.

$$\overset{\diagdown\!\diagup}{C}\,H\,Br + H\,C_6H_5 \xrightarrow{Al\,Cl_3} H\,Br + \overset{\diagdown\!\diagup}{C}\,H\,C_6H_5.$$

Zur Verwendung kamen die aus 10 g Traubenzucker und 40 g Acetylbromid entstandene Bromglucose in Schwefelkohlenstofflösung, 10 g Aluminiumchlorid und 50 g Benzol.

Das Aluminiumchlorid wurde im Kolben mit Benzol in der angegebenen Menge übergossen und die Schwefelkohlenstofflösung der Bromglucose durch den Kühler zugegeben. Eine Reaktion trat nicht ein; nun wurde auf dem Wasserbad erhitzt; dabei begann eine allmähliche Gasentwicklung durch den Kühler. Die Lösung hatte sich dabei dunkel gefärbt. Im Kolben befanden sich nun die dunkle Schwefelkohlenstoff-Benzollösung, dunkle flockige Massen und grobe Krystallbrocken. Diese, durch Abgießen und Filtrieren getrennten Teile wurden je für sich mit Eis zersetzt.

a) Benzollösung.

Nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs wurde mit Wasserdampf destilliert; dabei schied sich ein braunes Harz ab, das sich in Alkohol bis auf einen geringen Rückstand löste. Beim Verdunsten des Alkohols blieb eine amorphe Masse zurück.

Die wässrige Flüssigkeit war stark aschehaltig; dieselbe wurde, da das bei der Behandlung mit Benzoylchlorid entstehende Produkt sich als Öl abschied, mit überschüssigem Silbercarbonat geschüttelt und der gebildete Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt; das gebildete Silbersulfid blieb in colloidaler Lösung und konnte erst durch Zusatz von Ätzbaryt ausgefällt werden. In das Filtrat wurde jetzt Kohlensäure eingeleitet; da jedoch eine Abscheidung von Bariumcarbonat nicht eintrat, wurde der Baryt genau mit Schwefelsäure gefällt und das Filtrat eingedunstet; dabei blieb ein gelbes Öl zurück. Die Lösung desselben in Alkohol schied auf Zusatz von Äther braune harzige Flocken ab. Nach nochmaligem Filtrieren und Eindunsten ergab sich wiederum ein gelbes Öl mit Aschegehalt.

b) Die dunklen Flocken und die Krystallklumpen lieferten nach dem Zersetzen mit Eis und Destillieren im Wasserdampfstrom ölige Benzoylverbindungen, die auch nach längerem Aufbewahren in vacuo nicht erstarrten.

### Acetobromglycose und Zinkaethyl.

3.5 g Bromglucose,
20 g Zinkäthyl.

In einem Rundkolben, durch den ständig ein starker Strom Kohlensäure hindurch geschickt wurde, wurde eine Schicht Äther, ein Fläschchen mit Zinkaethyl und die ätherische Lösung der Bromglucose gebracht; durch Zerschlagen des Fläschchens konnte das Zinkaethyl mit der Bromglucose vermischt werden; eine Reaktion trat hierbei nicht ein; der Kolbeninhalt wurde auf 120—123° erhitzt, wobei der Äther abdestillierte, er bildete dann eine orange gefärbte, feste Masse, die von zahlreichen Blasen

durchdrungen war nnd schließlich mit Eis zersetzt wurde.

Nach dem Filtrieren wurde die wässrige Flüssigkeit, die starken Bromgehalt zeigte, benzoyliert; die Benzoylverbindung schied sich in Form feiner Kryställchen, die zum größten Teil mit Oel durchdrängt waren, aus einer ätherischen Lösung ab. Der Rückstand wurde getrocknet; er bildete so eine amorphe, feste Masse, die mit Säure heftige Gasentwicklung gibt. Ein Teil desselben wurde mit Schwefelammon zu einem möglichst feinen Brei zerrieben und nach längerem Stehen filtriert; das Filtrat zeigte Halogengehalt; die Benzoylverbindung zeigte dieselben Eigenschaften wie die der wässrigen Flüssigkeit, nur ist hier die Menge sehr gering. Ein zweiter Teil des Rückstandes wurde in Wasser aufgeschlämmt und heiß mit Schwefelwasserstoff versetzt. Das Filtrat auf dem Wasserbad eingedunstet ergab einen geringen, dunklen, schwach nach Carmel riechenden Rückstand.

## Bromacetoglycose mit Magnesium bezw. activiertem Magnesium.

Angewendet: 3.5 g Bromglycose,

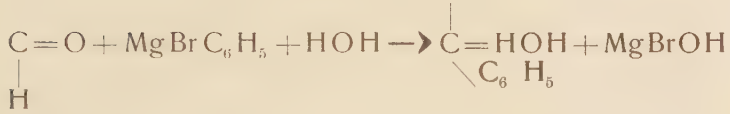
0.66 g Magnesium bezw. 1 g activ. Magnesium.

Magnesiumdraht in der angegebenen Menge wurde mit Äther übergossen und nach Zugabe einer Spur Jod mit der ätherischen Lösung der Bromglucose 24 Stunden am Rückflußkühler erhitzt; da das Magnesium dabei sich nicht verändert hatte, wurde noch 1 g activiertes Magnesium (nach Baeyer B., 1905 2759) dazugegeben und wiederum 24 Stunden erhitzt; auch jetzt war eine merkliche Veränderung des Magnesiums nicht eingetreten.

Die Ätherlösung wurde nun verdunstet, wobei nur zersetzte Bromacetoglucose zurückblieb.

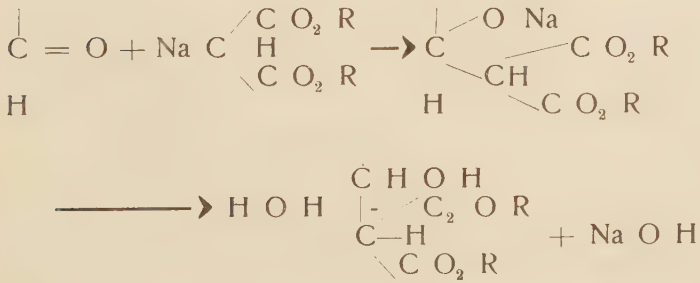
## C. Versuche mit Traubenzucker.

### Traubenzucker in Pyridinlösung mit Phenylmagnesiumbromid.



Der Versuch zur Darstellung des Grignard-Reagens in Pyridinlösung wurde in gleicher Weise wie bei der Darstellung in ätherischer Lösung ausgeführt; jedoch war nach fünfstündigem Erhitzen eine Veränderung des Magnesiums nicht eingetreten. Ich stellte nun das Reagens in Ätherlösung dar, ließ etwas Pyridin zufließen und gab dann die Lösung des Traubenzuckers in Pyridin zu; es fiel sofort die Pyridinverbindung des Bromphenylmagnesiums aus, die dann nicht mehr reagierte. Die Benzoylverbindungen, die aus dem Rückstand und dem Magnesiumhydroxydniederschlägen sich isolieren ließen, waren feine Flocken in minimaler Ausbeute.

### Traubenzucker in Pyridinlösung mit Natriummalonester.



Zur Lösung des Traubenzuckers in trockenem Pyridin wurde der Malonester gegeben und das Natrium (1 Mol.: 1 Mol.: 2 At.) dazu in den Kolben gepreßt Nach dreitägigem Stehen hatte sich eine dunkelrote, gelatineartige Masse gebildet, die mit Äther geschüttelt

vorerst einige Zeit sich selbst überlassen wurde. Nach dem Filtrieren wurde der Rückstand noch mehrmals mit Äther gewaschen, in Wasser gelöst und zur Entfernung von noch vorhandenen Pyridinresten einigemal mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherischen Auszüge wurden mit Wasserdampf destilliert. Die von dem dabei abgeschiedenen Harz filtrierte wässrige Flüssigkeit gibt mit Bleiacetat einen schwachen, im Überschuß löslichen, mit Quecksilberchlorid einen bedeutenden flockigen Niederschlag. Das Filtrat wurde daher mit Sublimat gefällt, der Niederschlag in Wasser aufgeschlämmt und heiß mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Quecksilbersulfid schied sich colloidal ab und konnte durch mehrmaliges Eindunsten mit verdünnter Salzsäure nicht ausgefällt werden. Da das Produkt durch längeres Kochen mit Salzsäure jedenfalls eine Veränderung erfahren mußte, konnte die weitere Behandlung dieses an sich schon geringen Teiles unterbleiben.

Die wässrige Lösung des Rückstandes gibt nach der Neutralisierung mit Salpetersäure eine starke Fällung mit Bleiacetat und Sublimat, eine schwächere mit Kupfersulfat, während Chlorbaryum nur eine Trübung hervorruft. Die ganze neutralisierte Lösung wurde mit Kohlensäure gesättigt und nach dem Filtrieren mit Bleiacetat gefällt, der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat eingeengt und mit Alkohol gefällt; das so gewonnene Produkt stellt nach dem Trocknen eine graue amorphe Masse ohne Schmelzpunkt dar und ist noch durch 10% Aschegehalt verunreinigt; auch das dargestellte Baryumsalz ist amorph.

Die bei der Analyse gefundenen Zahlen für Kohlen- und Wasserstoff stimmen nicht überein mit den für die aufgestellte Formel berechneten, auch nicht bei Annahme einer Wasser- oder Kohlensäure-Abspaltung.

0.1005 g Substanz 0.1751 g $CO_2$ | 0.0518 g $H_2O$

Gef. C 47.51 %, H 5.77 %
Ber. C 38.0 %, H 4.57 %.

## D. Versuch zur Kondensation des Traubenzuckers mit Malonester bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid.

(Acetylierung des Traubenzuckers nach Erwig und Königs bei Gegenwart von Malonester).

Ein Körnchen Zinkchlorid wurde in etwa 20 g Essigsäureanhydrid in der Wärme gelöst und zur schwach siedenden Lösung 8.8 g siedender Malonester gegeben; in diese Mischung wurden allmählich 5 g Traubenzucker eingetragen, der sich unter starkem Aufsieden zum größten Teil auflöste; zur vollständigen Lösung wurde noch 10 Minuten am Rückflußkühler erhitzt. Die nunmehr braungelb gefärbte Flüssigkeit wurde bis zum Verschwinden des Essigsäureanhydridgeruches mit Alkohol abgedunstet, der Rückstand nach dem Erkalten mit Wasser behandelt und mit Äther aufgenommen; die getrocknete Lösung hinterläßt so beim Eindunsten ein gelbes Öl Dies wurde in Benzol gelöst und mehrmals mit Petroläther gefällt. Aus der Lösung in Äther konnte durch fraktionierte Krystallisation (3 Fraktionen) nur die von Erwig und Königs dargestellte Pentacetylglycose gewonnen werden.

Dieser Versuch wurde in analoger Weise ausgeführt mit Benzoylessigäther; das hier aus der Benzollösung durch Fällung mit Petroläther gewonnene Öl wurde in vacuo eine halbe Stunde auf 120° erhitzt; die Masse ist in der Wärme flüssig, bei gewöhnlicher Temperatur gelatinenartig fest.

Ein krystallisiertes Produkt konnte hier gar nicht erhalten werden; es scheint vielmehr eine molekulare Verbindung von Pentacetyldextrose mit Benzoylessigäther vorzuliegen, welch letzterer auch die Krystallisation des acetylierten Produktes verhindern mag. Auch durch häufiges Fällen der Benzol-Lösung mit Petroläther ließ sich der Geruch nach Benzoylessigäther nicht beseitigen.

## E. Versuche mit d-Glyconsäure.

### d-Glyconsäure und Essigsäureanhydrid.

Da die Glyconsäure sehr leicht in ihr Lacton übergeht, so war zu erwarten, daß Essigsäureanhydrid auf die Säure gleichzeitig acetylierend und lactonbildend einwirken würde.

d-Glyconsäure mischt sich mit Essigsäureanhydrid erst nach längerem Stehen. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade traten Mischung und Reaktion rascher ein. Ein Teil d-Glyconsäure wurde mit vier Teilen Anhydrid in einem Kölbchen unter zeitweiligem Schütteln erwärmt Nachdem die Mischung der Conponenten eingetreten war, wurde noch vier bis fünf Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, dann das überschüssige Anhydrid und die entstandene Essigsäure im luftverdünnten Raum abdestilliert, nochmals ein Teil Essigsäureanhydrid zugegeben und wieder einige Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wurde das Anhydrid wieder im Vacuum abdestilliert. Um die letzten Reste des anhängenden Anhydrids und der Essigsäure zu vertreiben, wurde der Rückstand zunächst wiederholt mit absolutem Alkohol erwärmt und im Vacuum abdestilliert, bis der Geruch nach Essigsäure verschwunden war Da aber das gewonnene Lacton auf diese Weise bei der später ausgeführten Analyse zu hohe Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff ergab, unterließ ich bei der wiederholten Darstellung diese Behandlung mit Alkohol, wodurch unter Verdrängung eines Acetylrestes durch Acetyl ein Teil des Tetracetyl-d-glyconsäurelactons in Triacetyl-d-glyconsäurelactonaethylglucosid übergeführt werden konnte, woraus sich dann die zu hohen Werte erklären ließen. Der Inhalt des Kolbens wurde nach dem Abdestillieren des Anhydrids im Vacuum mit Benzol aufgenommen, eingedunstet und unter öfterem Erwärmen auf 40° über Ätzkali und Schwefelsäure in Vacuo gehalten, bis der Geruch nach Essigsäure verschwunden war. Das Reaktionsprodukt bildet so einen zähen

klaren, gelblichen Gummi, der sich leicht in Alkohol, Benzol, Aceton und Choroform löst. Nachdem constantes Gewicht erreicht war, ergab die Substanz Werte, die auf die Zusammensetzung des Tetraacetolactons stimmten:

0.1829 g Substanz: 0.3252 g $CO_2$ 0.0911 g $H_2O$
$C_{14}$ $H_{18}$ $O_{10}$ · Ber. C 48.55, H 5.20
Gef. C 48.58, H 5.77.

Als die Benzollösung des Acetolactons mit dem dreifachen Volumen Äther versetzt wurde, schied sich eine geringe Menge bräunlich gefärbter Flocken ab. Das Filtrat davon lieferte nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bei der Verbrennung folgende Zahlen:

1. 0.2007 g Substanz 0.3631 g $CO_2$; 0.1006 g $H_2O$
2. 0.1862 „ „ 0.3364 „ „ 0.0934 „ „
3. 0.2103 „ „ 0.3810 „ „ 0.1076 „ „

$C_{14}$ $H_{18}$ $O_{10}$ Ber. C 48.55, H. 5.20
Gef. 1. C. 49.34, H. 5.61
„ 2. C. 49,27, H. 5.62
„ 3. C. 49,41, H. 5.73

Die Bestimmung des Drehungsvermögens geschah mittelst eines Landolt-Lippich'schen Drittelschattenapparates.

3.9166 g Substanz in 37.1 g Benzol gelöst.

$p = 9.55\ ^0/_0$, $l = 220$ mm, $d\,\frac{21}{21} = 0{,}879$

$\alpha = +\ 13.08^0$ $[\alpha]_D^{21} = +\ 70.86^0$.

Nach dreitägigem Stehen der Lösung betrug $\alpha = +\ 11.72$,

$[\alpha]_D^{21} = 63.5^0$.

Das spezifische Gewicht der Lösung betrug 0.898.

**1. 1-Diphenylhexan — 1. 2. 3. 4. 5. 6. - hexol.**
$(C_6 H_5)_2 C (OH). (CH OH)_1. CH_2. OH.$

Wie eingangs erwähnt, sind zur Bildung des neuen Hexits aus dem acetylierten Lacton 10 Moleküle Phenylmagnesiumbromid erforderlich. Ich wandte einen Überschuß (13 Mol.) an.

3 g d-Glyconsäure wurden in der vorstehend beschriebenen Weise in das Acetolacton übergeführt und dieses in ca 20 ccm Benzol gelöst. Diese Lösung ließ ich zu der in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler befindlichen Phenylmagnesiumbromidlösung fließen. Letztere war aus 29 g Brombenzol, in 80 ccm Äther gelöst, und 4.5 g Magnesium dargestellt worden. Den Kolbeninhalt erwärmte ich 2 Stunden auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten wurde der Kolbeninhalt unter sorgfältiger, äußerer Kühlung mit möglichst wenig Eis und mit soviel verdünnter Schwefelsäure zersetzt, als zur Umwandlung der Hälfte des angewandten Magnesiums in das Sulfat erforderlich ist. Geringe Mengen ungelöst gebliebener Magnesiumverbindung wurden durch Zusatz von ein paar Tropfen Essigsäure in Lösung gebracht.

Die Reaktionsprodukte, Diphenyl-hexit und Methyldiphenylcarbinol, scheiden sich als öldurchtränkte Masse ab, die noch etwas Benzol und Äther enthält. Sie wurde mittels Filtration durch ein nasses Filter von der wässrigen Flüssigkeit getrennt, der Filterrückstand auf einem Uhrglas in vacuo von anhängendem Wasser, Äther und Benzol befreit und dann der halbfeste, braune Rückstand mit Petroläther geschüttelt, der die öligen Bestandteile und das Methyldiphenylcarbinol löst, während der rohe Hexit ungelöst als krümlige, graue Masse zurückbleibt.

Zur Reinigung wurde das Rohprodukt in siedendem Essigester gelöst und bis zur beginnenden Trübung mit Petroläther versetzt. Beim Erkalten schied sich die Substanz in feinen, konzentrisch gruppierten, fast weißen Nadeln aus. Der wässrigen Lösung, von der Zersetzung des ursprünglichen Reaktionsproduktes herrührend, konnte

durch mehrmaliges Ausschütteln mit Essigester ebenfalls noch eine geringe Menge des Hexits entzogen werden.

Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Essigester oder absolutem Alkohol gewinnt man die Substanz rein in weißen, bei 157 - 160° schmelzenden Nadeln, unlöslich in Petroläther, sehr schwer löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich schwer löslich in kaltem Essigester und absolutem Alkohol, leichter in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Essigester. Bei langsamer Krystallisation aus Alkohol scheidet sich der Hexit in farblosen, dünnen Prismen, aus Wasser in büschelförmigen, feinen, weißen seideglänzenden Nädelchen aus. Die Ausbeute ist leider gering, sie beträgt 10-12% der theoretischen Menge.

1. 0.2062 g Subst.: 0.4862 g $CO_2$, 0.1248 g $H_2O$
2. 0.1034 g „ 0.2438 g $CO_2$, 0.0648 g $H_2O$
3. 0.1044 g „ 0.2478 g $CO_2$, 0.0649 g $H_2O$

$C_{18}H_{22}O_6$: Ber. C 64.63, H 6.63

Gef. 1. C 64.31, H 6.72
2. „ 64.30, „ 7.02
3. „ 64.73, „ 6.95

1 Liter Wasser löst bei 21° 4 g des Hexits.
1 Liter Alkohol löst bei 21° 9.4 g des Hexits.

0.1934 g Substanz, in 23.0012 g $H_2O$ gelöst, gaben
$\alpha = +1.75^0$, $[\alpha]D = 70{,}6^0$,
nach 24 Stunden betrug $\alpha = +1.64^0$ $[\alpha]D = 66$

0.4259 g Substanz in 28.4917 g Alkohol gelöst, gaben
$\alpha = +1.75^0$, $[\alpha]D = 91.7^0$,
nach 24 Stunden betrug $\alpha = 1.65^0$, $[\alpha]D = 69.5^0$

Bei Versuchen in analoger Weise den Diaethylhexit darzustellen, trat vollständige Verharzung des Reaktionsproduktes ein, auch dann, als dasselbe, ohne auf 100° erhitzt zu werden, in der Äther-Benzol-Lösung mit Eis zersetzt wurde.

## F. Pentacetylglyconsäurenitril mit Bromphenylmagnesium.

Die Darstellung der organischen Magnesiumverbindung und die Zugabe des Nitrils geschah in der schon angegebenen Weise; es wurden auf 1 Molekül Nitril 15 Moleküle Brombenzol (bezw. Bromnaphtalin) und 15 Atome Magnesium verwendet. Die Zersetzung des Kolbeninhaltes mit Eis wurde in Äther-, in Benzol-Lösung, wie auch nach dem Erhitzen auf 105° vorgenommen. Die Ausschüttelungen mit Essigäther lieferten nur geringe Mengen armorpher, in Wasser nur teilweise löslicher Produkte.

---

Herrn Professor Dr. C. Paal, auf dessen Anregung und unter dessen gütiger Leitung vorliegende Arbeit im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen ausgeführt wurde, auch an dieser Stelle herzlichsten Dank.

# Lebenslauf.

Ich, Franz Gustav Hörnstein, bin geboren am 13. Oktober 1880 zu Biberach bei Heilbronn als Sohn des Ziegeleibesitzers Franz Hörnstein und dessen Ehefrau Angelina geborene Göttler, bin bayrischer Staatsangehöriger und katholisch. Ich besuchte die Volksschule meiner Heimat, 1895/96 die Lateinschule zu Riedlingen und ab 1896 das Gymnasium zu Ehingen, das ich 1900 mit dem Zeugnis der Reife verließ; hierauf studierte ich an den Universitäten Würzburg 1900/01, München 1901/02, der technischen Hochschule zu Karlsruhe 1902/1905, wo ich das Verbandsexamen und die Vorprüfung für Nahrungsmittelchemiker ablegte, und schließlich an der Universität Erlangen 1905/1906.